X 線 及 び 加 熱 変 化 に よ る 輝 沸 石 と 束 沸 石 の 研 究*

(鉱物中の水分に関する研究 第 4 報)

Thermal and X-ray Studies on Stilbite and Heulandite

小 泉 光 恵** (Mitsue Koizumi)

桐 山 良 一*** (Ryôiti Kiriya)

序 言

沸石類に属する輝沸石 (heulandite) と束沸石 (stilbite または desmine) とはその鉱物学的諸性質が類似して、かつては heulandite がドイツにおいて別名 stilbite, イギリス・フランスにおいて別名 desmine とよばれたこともある。これらの沸石についてはすでに S. Kozu と M. Masuda¹⁾, J. Wyart²⁾, J. Sekanina および J. Wyart³⁾ ならびに W. O. Milligan および H. B. Weiser⁴⁾ の研究があるが、筆者もまた数年来沸石類の加熱脱水⁵⁾ とそれに伴う構造変化⁶⁾ の検討を行つていゝうちに、前記 2 種の沸石の X 線粉末像にある明瞭な差異のあることを見出し発表した。^{7) 8)} その後、加熱脱水に伴う諸挙動についてもまた両者を特徴づける差異のあることが判つたので、この論文では、これら X 線ならびに熱現象による輝沸石と束沸石との関係をまとめて報告する。

筆者の沸石類に関する研究はかつて筆者の一人小泉が京都大学に在つた時、故田久保実太郎教授の指導のもとに始められたもので、故人に対して深甚の謝意を表する。また本研究を行うに当つて種々便宜を与えられた大阪大学仁田勇教授に厚く感謝申上げる。更に櫻井欽一、森本信男、飯高洋一、林瑛、清水照夫等の諸氏には試料の提供・実験の援助等に関し少からずお世話を頂いた。なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によつた。共に深く感謝する次第である。

* 1953 年 4 月東京における日本地質学会第 60 年会にて講演

** 大阪大学北校(教養部)地学教室

*** 大阪大学理学部化学教室

供 試 試 料

第 1 表に実験に供した試料を示す。

第 1 表 試 料

鉱 物 名	試料番号	産 地
東 沸 石	2	Teigarhorn, Iceland.
	4	Weiz, Fellital, Schweiz.
	25	静岡県賀茂郡上河津村谷津
	39 ⁹⁾	神奈川県湯河原町広河原
輝 沸 石	21	小笠原諸島父島
	27	新潟県西蒲原郡間瀬村

脱水曲線および示差熱分析曲線

まず加熱に伴う重量変化の測定および示差熱分析を行つて、これらの沸石の加熱脱水変化を検討した。重量変化の測定には大島・福田式熱天秤を使用し、毎回粉末とした試料 0.3 g を用いて、これを各温度において約 2 分間重量の変化を示さないことを確かめつつ、20°C おきに次の温度に上昇させるという方法で加熱した。また示差熱分析は粉末試料 2 g を使用し、毎分 2°~3°C の割合で加熱した。その結果を第 1 図及び第 2 図に示す。

脱水曲線 東沸石の結晶水の大部分は 500°C までの温度で、きわめて徐々にかつ連続的に失われ、800°C に至ると完全に脱水する。これに反して、輝沸石においては 260°C 以下の温度で水分の約 65% (この量はこの鉱物に含有されている 5 分子の結晶水中の 3 分子に当る) が徐々に失われ、次いで 280°C において残りの一部が急激に脱水し、残余の結晶水は 600°C までに徐々に失われる。

示差熱分析曲線 東沸石の曲線の特徴は 191°C 及び 262°C においてみとめられる吸熱ピークの存在である。これに反して、輝沸石の曲線の特徴は 260°C 以下におけるゆるやかな吸熱変化と 341°C におけるやや顕著な吸熱変化とから成る。

このように、輝沸石が東沸石には認められない 280°C における急激な脱水変化を示すとともに、一方東沸石について確認される 191°C における顕著な吸熱ピークを欠いているなど、この両種の沸石の間に熱現象においても

第 1 図 輝沸石及び束沸石の脱水曲線

第 2 図 輝沸石及び束沸石の示差熱分析曲線

著しい差異を示すことが確かめられた*。

X 線廻折像

次にこれらの試料について X 線粉末写真を撮影した。使用した X 線は $\text{CuK}\alpha$ で、電圧 32kV、電流 10mA、露出時間はいずれも 7 時間にし、半径 50.70 mm または 50.23 mm のカメラを使用した。一般にこれらの沸石の廻折線は良好な結晶として産出する沸石類のそれらに比べるといくらか不明瞭である。格子の不完全に起因するものと推定さ

れる僅かな差異を除けば、束沸石の 4 個の試料の各廻折像および輝沸石の 2 個の試料の各廻折像はそれぞれ相互によく一致している。各々の沸石の代表例として、第 1 表に掲げたいくつかの試料のうち結晶の最も完全である No.

* 脱水変化に関して、輝沸石には神津¹⁾、Wyart²⁾ および Milligan⁴⁾ の研究があり、束沸石には Milligan⁴⁾ の研究がある。筆者の得た結果は束沸石については彼らの一と一致しているが、輝沸石については必ずしも一致していない。この一致しない理由として彼らの取扱った試料が輝沸石でなかつたのではないかと想像される。

39 の東沸石及び No. 21 の輝沸石の廻折像の格子面間隔 (d) 及び強度 (I) を表示すれば第 2 表及び第 3 表の各最左列のようになり、又これを図示すると第 3 図及び第 4 図の最下端の図のようになる*。

第 2 表 各種温度に加熱脱水した輝沸石の粉末写真法による X 線廻折像

室 温		300°C		400°C		500°C		700°C	
I^{**}	d	I	d	I	d	I	d	I	d
s-B***	9.0 kX	s	9.0 kX	s	8.4 kX	f	9.3 kX	No line.	
m	7.9	m	7.7	m	7.6	ff	7.3		
m	6.77	m	6.66	ss	6.60	ff	6.43		
				ff-B	5.56	ff	5.46		
m-B	5.08	m-B	5.08	ss	4.92	ff	5.05		
f	4.63	f	4.63			m	4.74		
ff	4.32	ff	4.33	f-B	4.14	ff-B	4.13(?)		
ss	3.95	ss	3.93	ss	3.76				
ff	3.69			ss	3.62	m-B	3.67		
ff	3.53			f	3.47				
m	3.39	m	3.38	s	3.32				
ff	3.28					f	3.28		
m	3.15	m	3.18	m	3.23				
ff	3.08			ff	3.09				
s	2.95	s	2.94	ff	2.96				
m	2.79	m	2.79	m	2.81				
				m	2.67				
ff	2.52			ff	2.58 (?)				
ff	2.42	ff	2.42						
ff	2.35								
ff	2.02								
ff	1.96	ff	1.96						
ff	1.77	ff	1.76						
ff	1.70								
ff	1.59								
ff	1.48								
ff	1.36								

* 6 個の各試料の X 線粉末像の詳細は参考文献 (8) を参照せられたい。

** 廻折線の強度は目測により、強いものから順に次の 5 段階に分類した。ss, s, m, f, ff.

*** 記号 B をつけた廻折線は、その線の幅が広いことを示す。

第 3 表 各種温度に加熱脱水した東沸石の粉末写真法による X 線廻折像

室 温		210°C		300°C		400°C		500°C		700°C	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
s	8.9 kX	ss	9.0 kX	ss	8.9 kX	ss	8.7 kX				
				f-B	6.77						
				ff-B	5.64	ff	5.48				
ff-B	5.29(?)	ff-B	5.26	f	5.12	f	4.95			No	
s	4.63	s	4.63	m	4.58	ff	4.50			line.	
		ff	4.47								
f	4.25	m	4.28	m	4.25	m	4.21				
ss	4.04	ss	4.03	ss	3.95	m	3.89	ff-B	4.01kX		
				ff	3.80						
f	3.71	f	3.71	ff	3.66	ff	3.71				
		ff	3.45			ff	3.58				
m	3.39	m	3.38	m	3.39	m	3.35	ff	3.44(?)		
m	3.16	m	3.16	m	3.16	f	3.15	ff	3.21(?)		
s	2.99	s	3.01	s	2.95	f-B	2.92				
ff	2.77	ff	2.78	ff	2.78						
ff	2.68	ff	2.68	ff	2.66	ff	2.68				
ff	2.55	ff	2.56			ff	2.58				
ff-B	2.03			ff	2.01	ff	2.11				
ff	1.77										
ff	1.70										
ff	1.67										
ff	1.59										
ff	1.55										
ff	1.30										

これらの結果から、東沸石の廻折像と輝沸石のそれとは下記のようないくつかの点についてわずかながら差異を示すことが明らかである。(a) 輝沸石の廻折像には、東沸石のそれにはみとめられない面間隔 d が $7.8 \text{ \AA}$ および $6.67 \sim 6.78 \text{ \AA}$ の比較的反射強度の強い 2 本の廻折線が存在する。(b) 東沸石には、 d が $5.30 \sim 5.34 \text{ \AA}$ の反射強度が弱くかつ巾の広い廻折線が見出されるのに反して、輝沸石にはこれに該当する線は存在せず、それよりも小さい d ($5.00 \sim 5.09 \text{ \AA}$) をもつた比較的強度が強かつ明瞭な線が見出される。(c) 東沸石の廻折線のうち、最大強度を示す面間隔 ($4.04 \sim 4.07 \text{ \AA}$) は、輝沸

第 3 図 各種温度に加熱脱水した輝沸石の粉末写真による X 線廻折像

第 4 図 各種温度に加熱脱水した東沸石の粉末写真による X 線廻折像

石におけるそれ ($3.95 \sim 3.6 \text{ \AA}$) よりは常にいくらか大きい。(d) $2.76 \sim 2.82 \text{ \AA}$, (輝沸石にては $2.79 \sim 2.80 \text{ \AA}$, 東沸石にては $2.76 \sim 2.82 \text{ \AA}$) の面間隔をもつ廻折線の強度は輝沸石にては比較的強いが, 東沸石にては非常に弱い。これらの差異はすべての試料を通じて共通して確認されるものである。なおこの他にもいくつかの差異があるがそれらの廻折線はいずれも弱い強度のもので, 線の識別が容易でなく鉱物の同定には余り有効でない。

上述の写真フィルムにより得られた廻折像にみられる差異をさらに精細に検討するために, ノレルコ (“Norelco” Geiger Counter X-ray Spectrometer) を使用して直接測定を行つた。使用した X 線は $\text{CuK}\alpha$ で, 電圧 35 kV, 電流 15 mA である。装置の使用条件は次の如くである。Scale factor, 8; Multiplier, 1; Time constant, 4 秒; Divergent slit, 1° ; Receiving slit, 0.006 インチ; Scatter slit, 1° ; Scanning speed, 毎秒 2° (2θ)。このようにして求められた No. 39 の東沸石および No. 21 の輝沸石についての廻折像は第 4 表および第 5 図に示す通りである。この結果を用いて, 前述の粉末写真法により得た 4 つの結論を再検討すると次のようなことがいえる。(1) 前述の結論のうち (a) および (c) の事実はその正しいこ

第 4 表 ノレルコによる直接測定で求めた東沸石及び輝沸石の X 線廻折像

東 沸 石		輝 沸 石		東 沸 石		輝 沸 石	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
52	9.213 Å	10	11.95 (?) Å	13	3.110 Å	14	3.132 Å
		14	9.936 (?)	26	3.038	14	3.089
		77	8.934	16	3.008	25	2.988
		12	8.425 (?)	11	2.894 (?)		
		14	7.971	15	2.788	13	2.805
		13	6.810	11	2.714	15	2.739
		11	5.644 (?)	10	2.622 (?)		
		12	5.405	12	2.571		
12	5.340	13	5.246	10	2.495 (?)	11	2.529
11	5.126 (?)	13	5.126			10	2.442
22	4.671	16	4.671	9	2.362 (?)	9	2.362
12	4.552 (?)	11	4.506	9	2.233 (?)	9	2.249 (?)
14	4.311	11	4.396	10	2.036		
41	4.058	26	3.969			9	1.977
11	3.900	19	3.917			9	1.961
11	3.850 (?)					9	1.929
13	3.738	12	3.739	9	1.899		
11	3.590 (?)			9	1.870		
13	3.493	12	3.520	10	1.824		
17	3.414	13	3.427			10	1.794
		11	3.314			9	1.771
15	3.187	11	3.187			9	1.746
						10	1.731
						9	1.722
				9	1.595		

とがこの方法によつても確認される。(2) 輝沸石の粉末写真にみられる 5.00 ~ 5.09 Å の巾の広い廻折線(これは東沸石には存在しない)は、ノレルコによると、実は格子面間隔の極めて類似した 3 本の廻折線がほとんど重複して存在するために、写真フィルムでは巾の広い 1 本の廻折線にみえるものとみなされよう。もちろんこの 3 本とも東沸石には存在しない。またフィルムにおいて、輝沸石の 5.00 ~ 5.09 Å の廻折線の方が、東沸石の 5.30 ~ 5.34 Å の線よりも強度が大にみえるのは、実は前述のように重複した 3 本の廻折

線によるものと思うべきであろう。(3) 先の結論における (d) は正しくないようである。東沸石の $2.788 \text{ \AA}$ の原子面と輝沸石の $2.805 \text{ \AA}$ の原子面とが前述の (d) における $2.76 \sim 2.82 \text{ \AA}$ の廻折線を与えるものとする、両者の強度の関係は逆になるからである。その他、詳細に両試料のカーブを検討すると、両者の間になおいくつかの差異があるが、これらは特定の試料のみについてみとめられる差異であるかもしれず、東沸石 2 個と輝沸石 1 個の試料についての実験結果しか得ていない現在では、それらの差異を東沸石と輝沸石との一般的な関係にまで拡張することは危険であるからここでは一応その問題にはふれないことにする。

加熱による構造変化

次に加熱脱水に伴う構造変化を X 線粉末写真法により検討した。乳鉢にて粉末にした試料を電気爐中に入れて所定の温度にそれぞれ 30 分づつ加熱する。その温度は既述の示差熱分析および加熱減量の測定結果から得られた各試料の脱水変化を考慮して、おのおのの沸石について個々に定めた。この加熱温度は第 2 図の示差熱分析曲線上に矢印で示してある。加熱を了つた試料はこれを取り出し直ちにテレックスガラスの毛細管中に封じ X 線粉末写真を撮影する。この種の鉱物では一応高温型が存在すると上述のような操作により、クエンチされて高温型の X 線廻折像が得られるものと推定されるが、もし高温型と低温型とが可逆的に容易に転移するものとする、高温型の存在はこの種の実験方法では捕捉されない。しかしこのような転移は熱分析の際に転移点における熱の出入りとなつて観察されるから、その結果を併せて考察すればこのような転移の有無は誤りなく推定されるであろう。なお撮影条件は X 線廻折像の項において述べたものと同様である。

輝沸石の各種温度における X 線廻折像は第 2 表および第 3 図に示すように、第一段のゆるやかな脱水を終つた 300°C では常温の時に比べてほとんど本質的な構造変化がみられないが、 400°C に到つて第二段の脱水を完了したと思われる試料は著しく異つた構造を示し、この間のある温度において低温型から高温型への転移が行われることがわかる。脱水がほぼ完了した 500°C に到ると構造は高温型を保ちつつ格子の収縮を伴いながら次第に崩壊し始め、 700°C では完全に無定形になる。第 2 図の示差熱分析曲線にみとめられるこの沸石の 341°C の吸熱ピークは上記の 300°C と 400°C との間でおこる脱水に伴う転移に対応するものとみなされる。沸石類の構造変化に

ついてはすでに Milligan ら⁴⁾の研究があるが、輝沸石に関しては彼らの得た結果と筆者らのそれとではかなり差異がある。この差異については彼らの発表した研究成果に詳細な数値の記載がないのでここに議論することが出来ないのは残念である。

東沸石の構造変化は第 3 表および第 4 図に示すように、この沸石に特有の吸熱ピークを示す 191°C および 262°C をすぎてもなお格子の僅かな収縮を示すのみで、本質的な構造変化はみられず、 400°C においてもほぼ同様であるが、大部分脱水した 500°C に達すると格子はほとんど崩壊し、 700°C においては完全に無定形になる。このような構造変化に関する X 線による実験結果および脱水曲線の形を考慮すると、 191°C および 262°C の吸熱ピークは脱水反応速度の急激な変化や結晶構造の変化にその原因を求めることは困難であつて、従つて結晶水の結合状態の温度による変化にその原因を帰せざるを得ない。Milligan ら⁴⁾の求めた東沸石の脱水曲線と筆者の得たそれとはよく一致しているが、構造変化に関する実験結果は相異なる。

要 約

(1) 輝沸石と東沸石とは相互に類似した 2 種の沸石であるが、その X 線のおよび熱的性質については下記のようにかなり明瞭な差異が確認される。

(2) 脱水曲線として表現された重量減少は両者とも加熱とともに徐々に進行するが、輝沸石に於ては 280°C において一部の結晶水が急激に失われることがその特徴として見出される。

(3) 示差熱分析曲線に関しては、 191°C および 252°C における吸熱ピークの存在が東沸石の特徴で、これに反して輝沸石では 341°C における吸熱ピークが特徴となる。

(4) X 線廻折像に関しては本質的に大きな差異はないが、いくつかの点について両者の識別に有効な明かな差異をみとめることが出来る。

(5) 700°C までの加熱に際し、輝沸石の格子は 300°C と 403°C の中間において一部脱水した組成の高温型に転移した後、崩壊するが、東沸石は高温型をとることなく単に高温に到つて大部分脱水すると共に格子が崩壊して無定形になる。

文 献

- 1) Kôzu, S. and M. Masuda: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., Ser. 3, 3 35 (1926-29)
- 2) Wyart, J.: Bull. Soc. Franç. Min., 56 81 (1933)
- 3) Sekanina, J. and J. Wyart: Bull. Soc. Franç. Min., 53 377 (1936)
- 4) Milligan, W. O. and H. B. Weiser: Jour. Phys. Chem., 41 1029 (1937)
- 5) Koizumi, M.: Mineralogical Journal, 1 36 (1953)
- 6) Koizumi, M. and R. Kiriyaama: Science Reports (North College, Osaka Univ.), No. 2 (1953) (印刷中)
- 7) Koizumi, M. and R. Kiriyaama: Jour. Geol. Soc. Japan, 59 88 (1953)
- 8) Koizumi, M.: Scientific Reports (North College, Osaka Univ.), No. 1, 67 (1952)
- 9) 林 瑛: 地質学雑誌, 56 251 (1950) (講演要旨)

東京都鳥島の灰長石と輝石

八丈島の鳳島、鳥島は主として玄武岩及び安山岩の熔岩よりなっており、その間所々に集塊岩の薄い層を挟んでいる。同島の船着場から測候所へ登る道路傍に露出している集塊岩の中から灰長石及び輝石の結晶を分離して採集することができる。灰長石は $c(001)$, $b(010)$, $y(\bar{2}01)$ を主とする等方形または a 軸にやや長めの短柱状結晶で、 $e(021)$, $n(0\bar{2}1)$, $m(110)$, $M(1\bar{1}0)$ の小面を伴い、なおその他 $v(2\bar{4}1)$, $t(201)$ らしい面も現われることがあるが、測角できなかつた。単晶もあるが、カルルスバッド式双晶をなすものは更に多い。径 1—2 cm。無色透明であるが多くの表面が灰色に汚れている。またかんらん石、輝石の小粒を包有する。

輝石は $b(010)$, $m(110)$, $s(\bar{1}11)$ を主とする柱状結晶で西ケ岳型であるが、 $a(100)$ がやや著しく発達し、また $o(\bar{2}21)$, $z(021)$ を伴い、時としては $u(111)$ の小面を有する。緑黒色で長さ 1 cm, 径 1 cm ある。

この他鳥島には外輪山にある硫黄孔附近に硫黄に伴い石膏の霜柱状集合体を産する。

(藤山家徳)